Untersuchung eines Buchenholzleichtkreosots

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Apotheker
Karl Heinrich Gerhard Westerburg
aus Oberursel i. Taunus

MARBURG 1928
Buchdruckerei von Joh. Hamel

Als Dissertation angenommen am 18. Oktober 1928.

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. November 1928.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Allgemeiner Teil.

In der Therapie spielen das Kreosot und daraus gewonnene Einzelbestandteile sowie Derivate von diesen eine große Rolle als innerlich dargereichte Desinfektionsmittel. Man hat lange Zeit dem Guajakol und Kreosol die eigentliche Wirkung zugeschrieben, da diese Körper den Hauptbestandteil ausmachen sollten. In jüngerer Zeit wird dem im Kreosot auch vorkommenden o-Kresol die größere Bedeutung zuerkannt. Das Deutsche Arzneibuch hat den Artikel „Kreosot" nicht fallen gelassen. Es ist auch vielleicht verfrüht, dem einen oder anderen bisher darin gefundenen Einzelbestandteil die Wirkung zuzuschreiben. Das dürfte erst möglich sein, wenn die Destillate gründlich durchforscht sind. Es wäre möglich, daß ein in sehr geringer Menge vorkommender Bestandteil, der sich durch die bisherigen analytischen Methoden nicht fassen ließ, gerade die spezifische Wirkung ausübt, der das Kreosot seine Einführung in den Arzneischatz und vor allem seine anscheinend bisherige Unersetzlichkeit verdankt.

Anläßlich der Neubearbeitung des Deutschen Arzneibuchs erschien eine neuerliche Untersuchung des Kreosots wünschenswert. Da jedoch die Grundlage dafür die Kenntnis der Bestandteile des Leichtkreosots sein mußte, so war man genötigt, zunächst dieses zu untersuchen, da über dessen Durchforschung bisher keine Veröffentlichung vorliegt.

Das Kreosot wird aus dem Buchenholzteer gewonnen, der beim Verschwelen des Holzes zur Gewinnung der Holzkohle und anderer Produkte entsteht. Der Teer enthält eine große Anzahl wohlgekennzeichneter chemischer Ver-

bindungen[1]). Neben sehr reichlichen Mengen Wasser kommen in ihm hauptsächlich Holzgeist, Aceton, Essigsäure und Phenole vor. In geringerer Menge sind viele Vertreter dieser Körperklassen neben Aldehyden, Ketonen, Laktonen, Aethern und Kohlenwasserstoffen gefunden worden.

Die Säuren gewinnt man, indem man ihre Dämpfe durch Kalkmilch streichen läßt, wodurch sie als Calciumsalze zurückgehalten werden. (Durch Eindampfen dieser Lösung erhält man den „Graukalk", der, trocken destilliert, die Hauptmenge Aceton und das Acetonöl liefert). Durch die Kalkmilch hindurch gehen das Methanol und andere Alkohole, die Ketone, Aldehyde usw. und bilden das Holzgeistöl. Aus dem von den leichter flüchtigen Bestandteilen befreiten Teer gewinnt man die phenolischen Anteile durch Ausschütteln mit Lauge; diese wird angesäuert, mit Benzol erschöpft und dieses abdestilliert. Bei der Destillation der Phenole bilden die bis 200° übergehenden Anteile den Vorlauf, von 200°—220° geht das vom Arzneibuch geforderte Kreosot über, der Rest ist der Nachlauf.

In allen bisher erschienenen Berichten über das Kreosot kommt die schwierige Trennung des Phenolgemischs zum Ausdruck. Auch geht aus allen hervor, daß man nur die in größerer Menge darin vorhandenen Körper erfaßt hat. Vergleicht man die Arbeiten untereinander, so läßt sich die Verschiedenheit der Destillate erkennen. Ganz besonders kennzeichnend ist in dieser Beziehung die Arbeit von A. W. Hofmann[2]) über das Dimethylpyrogallol. Er hat viele Destillate auf der Suche nach dem das Coerulignon bildenden Körper untersucht, bis er endlich „durch einen glücklichen Zufall" ein Oel erhielt, das genügende Mengen davon enthielt.

---

[1]) Eine sehr übersichtliche Zusammenstellung darüber von H. Pringsheim findet sich in der Z. ang. 40, 1387 (1927). Die phenolischen Anteile sind darin nicht behandelt. Umfangreicher ist die Zusammenstellung in einem kleinen Werk von Dr. G. Bugge, Industrie der Holzdestillationsprodukte, 1927.

[2]) B. 11, 329 (1878).

Man sieht aus diesem einen angeführten Beispiel, daß die Destillate wechselnde Zusammensetzung haben und daß es notwendig ist, darüber in vielen Richtungen Untersuchungen anzustellen, wobei man sein Augenmerk auf die Beschaffenheit des Geräts, in dem die Produkte destilliert werden, auf die Erhitzungsgeschwindigkeit, die Erhitzungsdauer und den Luftdruck richten muß.

Daß diese Verhältnisse eine besondere Rolle ausüben müssen, geht aus den verschiedenen Produkten der Steinkohlenverarbeitung hervor, je nachdem man sie aus einem Tieftemperaturteer gewinnt oder nicht. Darauf ist in vielen Veröffentlichungen hingewiesen worden. Bei der Entstehung der im Acetonöl und Holzgeistöl gefundenen Ketone hält H. Pringsheim diese Verhältnisse für besonders bedeutungsvoll. Der Druck wird gerade bei den Dehydrierungen und Hydrierungen, denen die Körper zum Teil unterworfen sind, eine wichtige Rolle spielen. Auch der beim schnellen oder langsamen Erhitzen mehr oder weniger auftretende Verkohlungsprozeß wird durch Absorptionswirkung gegenüber den entstehenden Gasen mitbestimmend für die entstehenden Körper sein. Das Gerätematerial vermag in der Hitze je nach der Oberflächenbeschaffenheit und der Zusammensetzung katalytische Einflüsse auszuüben, denen vielleicht die Hauptursache für den verschiedenen Ausfall der Produkte zuzuschreiben ist.

Die umfangreichste Arbeit über das Buchenholzkreosot stammt von Béhal und Choay [1]), die ein Kreosot untersuchten, das innerhalb der damals von den Arzneibüchern geforderten niedrigsten und höchsten Siedegrenze zwischen 200° und 220° überging.

Bei der Untersuchung des von der Holzverkohlungsindustrie A. G. in Konstanz mir zur Verfügung gestellten Kreosots destillierte man zunächst zur Entmischung der Bestandteile unter Minderdruck $2^1/_2$ Kilo Leichtkreosot, indem man zuerst von 5° zu 5° und dann unter Wiederholung der

[1]) Bull. [3] 9, 147 (1893); Bull. [3] 11, 698 (1894).

Destillation von 2^0 zu 2^0 auffing. Man erhielt so eine Anzahl Fraktionen, die einzeln der Untersuchung dienten.

Das Kreosot wird in der Technik unter gewöhnlichem Druck destilliert. Empfindliche Körper werden dabei meist angegriffen werden und Zersetzung erleiden. Bei der fraktionierten Destillation erhält man diese Körper, so weit sie die Destillation in der Technik überhaupt vertragen haben, in immer reinerer Form. Man darf wohl annehmen, daß sie dann unverdünnt noch weit empfindlicher sind. Da man sie aber fassen will, so weit sie noch im Kreosot als wirksame Bestandteile in Frage kommen können, darf man sie möglichst keiner Temperatur aussetzen, die sie zu zersetzen vermag. Alle bisherigen Forscher haben das Kreosot unter gewöhnlichem Druck destilliert. Hierin liegt eine Möglichkeit, weshalb man nicht alle Bestandteile erfassen konnte. Bei der Destillation von Benzoaten unter Minderdruck beobachtete man zuweilen Zersetzungsdämpfe, ohne daß man in ihre Entstehungsursache Einblick gewann. Es wäre möglich, daß Körper mit empfindlichen Seitenketten dabei angegriffen wurden.

Bei dem angewandten Druck von 7—10 mm lagen die Siedepunkte der Fraktionen zwischen 68^0 und 100^0. Bei 22^0 ging eine geringe Menge Wasser mit wenig phenolischen Anteilen über, die nicht weiter untersucht wurden.

Man wandte die verschiedensten Methoden zur Kennzeichnung der Körper an. Die Destillation hatte nur zu einer gewissen Entmischung der Bestandteile geführt, wie aus der Untersuchung der Einzelfraktionen zu ersehen ist.

Es hat den Anschein, als ob Phenole zum Teil geneigt sind, bei der Destillation azeotrope Gemische[1]) zu bilden, d. h. „ein System von Flüssigkeiten, die bei bestimmter Temperatur einen bestimmten Druck ausüben und unter bestimmtem Druck bei konstanter Temperatur sieden, demnach

---

[1]) Henri Wuyts, C. 1924, II, 933. Bull. Soc. Chim. Belgique 33, 167—192.

Eigenschaften zeigen, die denen reiner Verbindungen ähnlich erscheinen".

Einem solchen Falle begegnete man anscheinend, als man aus den p-Nitrobenzoaten der Fraktionen 80°—82° und 82°—84°, die flüssig blieben, das Phenolgemisch isolierte und destillierte. Die Analysen der getrennt behandelten Fraktionen gaben stets übereinstimmende Werte für einen Körper der Zusammensetzung C_5H_6O, worauf auch die Molekulargewichtsbestimmung des Hydroxylkörpers selbst sowie die des p-Nitrobenzoats, das man aus einer Fraktion des isolierten Gemischs erneut hergestellt hatte, stimmte. Schließlich ergab es sich, daß ein Gemisch von Guajakol und Kresol vorlag.

Es ist nicht schwer, von reinen Phenolen die zur Kennzeichnung geeigneten Derivate darzustellen. Sie sind in großer Zahl bekannt. Im allgemeinen eignen sich hierfür die Benzoate recht gut. Sie lassen sich durch Umlösen zum Teil auch leicht trennen.

So gelang durch Benzoylierung der Nachweis des Phenols, des Guajakols, Kreosols und eines Homokreosols, wahrscheinlich des Aethylguajakols. Von dem letzteren isolierte man allerdings das Benzoat nicht, sondern gewann durch Nitrierung sofort ein im Phenolkern nitriertes Benzoat.

Auch der Veresterung mit p-Nitrobenzoesäure bediente man sich, um zu festen Körpern zu kommen, da die Benzoate sich gegenseitig zuweilen in Lösung halten und dann schwer zu trennen sind. Jedoch stellte sich heraus, daß diese Verhältnisse auch bei den Estern der p-Nitrobenzoesäure wenig günstiger liegen. Wie oben schon angeführt ist, blieb auch ein Gemisch von p-Nitrobenzoesäureestern flüssig, so daß die Trennung Schwierigkeiten machte. Ein Teil des p-Nitrobenzoats des Guajakols kristallisierte jedoch aus der Aetherlösung des Gemischs fast völlig rein aus.

Um Anhaltspunkte zu besitzen, welche Phenole den erhaltenen Estern zugrunde liegen, stellte man eine Anzahl der hauptsächlich in Frage kommenden Ester der p-Nitrobenzoesäure her.

Besonders beliebt sind zur Kennzeichnung die Phenylurethane. Liegen sie aber als Gemische vor, so stellen sich der Trennung die außerordentliche Kristallisationsfähigkeit und -geschwindigkeit, die sonst so willkommen sind, als Hindernis entgegen. Die Lösungsverhältnisse sind bei so nahe verwandten Körpern so gleich, daß auch hierin große Schwierigkeiten für die Trennung begründet liegen.

Nach dem Beispiel von Steinkopf und Höpner[1]) (nach dem Verfahren von Gluud und Breuer[2])) hat man zur Kennzeichnung auch die Darstellung der Phenyläther-glykolsäuren herangezogen und damit sehr schön das o-Kresol nachweisen können. Die Darstellung des Vergleichsprodukts zur Bestimmung des Mischschmelzpunktes war hier wie in allen übrigen Fällen notwendig.

Zuweilen machte man von der Nitrierung Gebrauch, da die Nitrophenole meist gut kristallisierende Körper sind. Da ein Teil der Phenole gegen starke Salpetersäure überempfindlich ist, acetylierte man gewisse Fraktionen vor der Nitrierung, wodurch die Nitroprodukte faßbar wurden. Auf diese Weise gewann man das 6-Nitrokreosolacetat. Im Gegensatz zu den Befunden von Cardwell und Robinson[3]) sowie M. Oberlin[4]) behielt der Körper seine gelblichweiße Farbe trotz wochenlangen Liegens im Licht und an der Luft bei. Die Produkte dieser Autoren nahmen mit der Zeit eine rötliche Verfärbung an, für deren Ursache sie die Einwirkung des Tageslichts verantwortlich machen. Mit einem solchen im Institut vorhandenen Vergleichskörper zeigte der von mir gewonnene keine Depression.

Durch Nitrierung gelang auch die Auffindung eines Homokreosols. Bei der Behandlung eines flüssig bleibenden Benzoatgemischs mit starker Salpetersäure erhielt man einen Körper der Zusammensetzung $C_{16}H_{15}NO_5$. Béhal und

[1]) J. pr. Ch. 113, 145 (1926).
[2]) Ges. Abh. z. K. d. Kohle 2, 250 (1917).
[3]) Soc. 107, 256, 259 (1915).
[4]) Ar. 263, 656 (1925).

Choay[1]) haben im Kreosot ein Aethylguajakol (1-Aethyl-3-methoxy-4-oxy-benzol) gefunden. Es handelt sich im vorliegenden Falle vermutlich um das Derivat dieses Körpers. Man konnte nachweisen, daß ein Benzoat vorliegt, und daß die Nitrierung im Phenolkern stattgefunden hat. Dieser Körper sowie das später zu beschreibende Semicarbazon kamen mir beim Abschluß dieser Arbeit in die Hand. Durch Synthese und Darstellung des nitrierten Benzoats werde ich die Richtigkeit der Vermutung nachprüfen.

Man erhielt das Dinitro-o-Kresol, als man nach dem Verfahren von Raschig[2]) zur Wertbestimmung des Trikresols eine Probe der Fraktion 72°—74° nitrierte. Die Bestimmung ist auch in das Deutsche Arzneibuch aufgenommen und beruht darauf, daß unter den vorgeschriebenen Bedingungen das o-Kresol und das p-Kresol verbrannt werden, während das Trinitro-m-Kresol zurückbleibt und gewogen wird. Es ist wohl anzunehmen, daß der Wärmeausgleich mit der Umgebung zu schnell stattfindet, wenn man mit weit weniger Substanz arbeitet, so daß die verfügbare Reaktionswärme nicht zur Zerstörung des o-Kresols hinreicht.

Als Trinitrophenol wies man auch das Phenol nach, gewann durch Nitrierung das Dinitroguajakol und nach der Acetylierung das Acetat des 6-Nitrokreosols.

Ferner gelang durch Darstellung des Dinitrohomoveratrols der Nachweis, daß das Homoveratrol im Kreosot vorhanden ist. Tiemann und Mendelsohn[3]) geben es als einen Bestandteil der indifferenten Öle des Kreosots an, die sie durch Ausschüttelung der Natriumphenolatlösung mit Aether gewannen. Sie erhielten durch Oxydation mit Permanganat die Veratrumsäure. Wenn man auch auf Grund dieses Befunds und des Siedepunkts der Fraktion mit Wahrscheinlichkeit auf das Homoveratrol schließen durfte, so brauchte man diesen Schluß noch nicht zu ziehen. Denn auch ein Aethyl-

[1]) Bull. 3 [11], 656 (1894).
[2]) Z. ang. Chemie 13, 759 (1900).
[3]) B. 8, 1137 (1875).

veratrol konnte die Veratrumsäure gegeben haben. Durch das in dieser Arbeit gefundene Dinitrohomoveratrol ist die Anwesenheit des Homoveratrols bewiesen. Andere Bearbeiter haben den Körper bisher nicht wieder erwähnt.

Durch Destillation der aus den Fraktionen 94^0-97^0 und $97^0—100^0$ erhaltenen Benzoatgemische gewann man als Vorlauf ein Keton von gelber Farbe und angenehmem Geruch. Die Analyse des aus dem flüssig bleibenden Körper hergestellten Semicarbazons, das bei 230^0 unter Zersetzung und teilweiser Verkohlung schmolz, führte zu dem Ergebnis, daß ein Keton der Formel $C_7H_{10}O$ vorliegt.

Im Holzgeistöl hat A. Béhal [1]) ein Keton gefunden, dem er die Struktur eines Methylcyklohexenons zuschreibt. Er gewann ein Oxim und davon ein Benzoylderivat. Man wird vermuten können, daß das in dieser Arbeit aufgefundene Keton mit diesem identisch ist, oder ihm zumindest sehr nahe steht. Die von Béhal dafür aufgestellte Formel dürfte erst durch die Synthese und den Vergleich mit dem vorliegenden Produkt bewiesen sein. In der Zusammenstellung von H. Pringsheim [2]) gilt die Stellung der Methylgruppe, wohl mit Rücksicht auf das erhaltene Oxydationsprodukt, noch als unsicher.

Die nach der Formel notwendig vorhandene Doppelbindung konnte man mit hoher Wahrscheinlichkeit nachweisen durch Versetzen der wäßrigen Anschüttelung des Semicarbazons mit sodaalkalischer Permanganatlösung, die sehr schnell entfärbt wurde. Zum Vergleich verfuhr man in gleicher Weise mit dem Semicarbazon des 2-Methylcyklohexanons; dabei trat die Entfärbung wesentlich langsamer ein.

Im Kreosot hat man bisher noch kein Keton gefunden, die darin vorhandenen Mengen sind gering. Aus $2^1/_2$ Kilo Leichtkreosot hat man bei dieser Arbeit ungefähr 0,2 g davon isoliert.

---

[1]) C. 1898, I, 209, 441.
[2]) Z. ang. Ch. 40, 1390 (1927).

Durch das Arbeiten mit einem Benzotrichlorid enthaltenden Benzoylchlorid stieß man auf das o-Kresolbenzein, das von Schroeter [1]) beschrieben worden ist. Dieses Benzein löst sich mit permanganatvioletter Farbe in Lauge. Durch Säure wird der Triphenylmethanfarbstoff wieder über eine gelbe Zwischenstufe rot ausgefällt. Auch m-Kresol liefert ein Benzein, wie Schroeter angegeben hat, Parakresol gibt mit Benzotrichlorid keinen Farbstoff.

Von anderen Benzeinen haben Doebner das Phenolbenzein (Benzaurin) [2]), das Resorcinbenzein [3]), das α-Naphtholbenzein [4]) und Doebner und Förster das Pyrogallolbenzein [5]) angegeben. Sie führen auch die Farben an, mit denen sich die Körper in Lauge lösen, werten jedoch diese Beobachtung für die Unterscheidung der Phenole nicht aus.

Man wird diese Reaktion und die Indikatoreneigenschaften dieser Triphenylmethanfarbstoffe in Verbindung mit der Eisenchloridreaktion nach den bisherigen Beobachtungen recht gut zur Unterscheidung der Phenole heranziehen können. In dieser Arbeit ist dies zum Teil mit Erfolg geschehen.

Es genügt, einen Tropfen Phenol mit einem Tropfen Benzotrichlorid im Wasserbade zu erwärmen, und den Farbumschlag zu beobachten, den das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Lauge erfährt.

Ich habe gefunden, daß die o-substituierten Phenole violetten Umschlag liefern. Das o-Aethylphenolbenzein, im Gegensatz zu dem himbeerroten o-Kresolbenzein burgunderrot gefärbt, liefert ebenso wie dieses violetten Umschlag.

Die von mir herangezogenen m-Phenole zeigen einen grünen Umschlag nach der Behandlung mit Benzotrichlorid.

---

[1]) A. 257, 68 (1890).
[2]) A. 217, 226 (1883).
[3]) A. 217, 234 (1883).
[4]) A. 257, 56 (1890).
[5]) A. 257, 60 (1890).

Dieser Beobachtung entsprachen das m-Kresol, das s. m-Xylenol (1, 3, 5.) und das Isokreosol.

Guajakol liefert einen grünen Umschlag.

In einem nach dem Animpfen in Kältemischung teilweise flüssig bleibenden Handelsguajakol konnte man eine Verunreinigung mit Hilfe dieser Reaktion feststellen. Der Umschlag auf Zusatz von Lauge zu dem hergestellten Benzein war violettgrün.

Ein mir zur Verfügung stehendes as. m-Xylenol (1, 3, 4,) gab nach der Ueberführung in Benzein einen blauen Umschlag. Ob der Ausgangskörper ganz rein ist, untersuchte man im Rahmen dieser Arbeit zunächst nicht. Es wäre bemerkenswert, daß ein p-substituiertes Phenol ein Benzein liefert, nachdem das p-Kresol selbst keinen Farbkörper mit Benzotrichlorid lieferte.

Auffallend war, daß das p-Nitrobenzoat des vorliegenden Xylenols sehr unscharf schmolz, wodurch die Vermutung, daß ein verunreinigtes Phenol vorliegt, bestärkt wird.

Einer späteren Arbeit sei die Aufklärung dieser Verhältnisse vorbehalten.

Zusammenfassung.

Man hat in dem vorliegenden Leichtkreosot somit folgende Phenole und Phenoläther nachweisen können:

Phenol, o-Kresol, Guajakol, Kreosol, Homoveratrol und mit hoher Wahrscheinlichkeit das Aethylguajakol.

Außerdem fand man ein Keton, das erste im Kreosot bisher nachgewiesene; es ist wahrscheinlich das im Holzgeistöl schon entdeckte Methylcyklohexenon.

Man fand eine Unterscheidungsreaktion für Phenole in den Indikatoreneigenschaften ihrer Benzeine. Sie sind zum Teil schon selbst verschieden gefärbt und zeigen durch Zusatz von Lauge Farbumschläge, die in Verbindung mit der Eisenchloridreaktion zur bequemen Unterscheidung der Phenole herangezogen werden können.

Beschreibung der Versuche.

Fraktion 68°—70°/10 mm.

Die Fraktion 68°—70°/10 mm destillierte man unter 14 mm Druck erneut über, wobei sie bei 79° konstant überging. Ihr Erstarrungspunkt stieg dabei von 10,5°—11° auf 25°. Mit Eisenchloridlösung gab sie in wässriger Lösung eine rote bis braunrote, in alkoholischer Lösung eine blaßgrüne Färbung.

Pikrinsäure.

1 g der Fraktion nitrierte man nach Raschig[1]). Die Rohausbeute betrug 0,25 g, der Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Umlösen bei 118°. Da die Methylierung zur schnellen Kennzeichnung des entstandenen Nitroprodukts nicht gelang, nahm ich die Nitrostickstoffbestimmung zu Hilfe, die in ihrem Ergebnis dem Stickstoffwert der Pikrinsäure entsprach. Der Mischschmelzpunkt mit Pikrinsäure lag bei 121°.

3,44 mg Sbst.: 0,544 ccm N (8,5°, 742 mm).

5,188 mg Sbst.: 0,800 ccm N (11,5°, 742 mm).

$C_6H_3O_7N$ (229,05). Ber. N 18,35. Gef. 18,4, 18,3.

Dinitro-o-kresol.

Fraktion 72°—74°/10 mm.

Von der Fraktion 72°—74° nitrierte man 1 g nach Raschig für die Wertbestimmung des Trikresols. Die Rohausbeute betrug 0,35 g. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umlösen aus Aethanol bei 86°. Mit Dinitro-o-kresol aus reinem Kresol ergab sich keine Depression.

Phenolbenzoat, Guajakolbenzoat.

4 ccm der Fraktion 72°—74° versetzte man mit etwa der doppelten Menge Benzoylchlorid. Es entstand unter starker Selbsterwärmung eine Rotfärbung, die beim Zusatz von Lauge in Permanganatviolett umschlug. So wie beim Schütteln die Reaktion sauer wurde, trat die rote Farbe mit einer gelben Zwischenstufe wieder auf. Aus saurer Lösung nahm der beim Benzoylieren zugesetzte Aether den roten

[1]) Z. ang. Ch. 13, 759 (1900).

Farbstoff mit gelber Farbe auf, um ihn beim Zusatz von Lauge an diese wieder abzugeben.

Löste man das Phenolgemisch zunächst in Lauge und versetzte dann mit Benzoylchlorid, so trat die Färbung überhaupt nicht auf. Es ließ sich alsbald feststellen, daß vorzugsweise das o-Kresol diese Farbreaktion mit dem angewandten Benzoylchlorid lieferte. Das m-Kresol gab ebenso bei der „sauren Benzoylierung" einen Farbstoff, der aber mit Lauge einen grünlichen Umschlag zeigte. p-Kresol ergab keinen Farbkörper, natürlich auch keinen Umschlag mit Lauge. Die Enstehung dieses Farbstoffs ist auf Benzotrichlorid zurückzuführen, das in dem angewandten Benzoylchlorid enthalten war. Der Farbstoff gehört zu der Klasse der Triphenylmethanfarbstoffe, und zwar zu den Benzeinen.

Neben dem flüssigen o-Kresolbenzoat lieferte die Fraktion das Phenolbenzoat vom Schmelzpunkt 68,5°—69°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Phenolbenzoat zeigte keine Depression.

Aus dem flüssig bleibendenden o-Kresolbenzoat erhielt man nach längerem Stehen noch eine sehr geringe Menge eines kristallisierten Produkts, das sich nach mehrmaligem Umlösen nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt als Guajakolbenzoat vom Schmelzpunkt 57° erwies.

o-Kresylglykolsäure.

Fraktion 74°—76°.

Von der Fraktion 74°—76° kochte man 3 g nach Gluud und Breuer[1]) mit 2,7 g Chloressigsäure, gelöst in 8,8 g 25% Natronlauge zwei Stunden unter Rückfluß. Nach dem Erkalten säuerte man an, schüttelte mit Aether aus, verjagte diesen und löste den Rückstand in siedendem Benzin. Daraus schied sich ein erheblicher Teil weißer, silbrig glänzender Kristallblättchen aus, die nach dem nochmaligen Umlösen bei 151° schmolzen. Sie gaben mit reiner

[1]) Ges. Abh. z. K. d. Kohle 2, 250 (1917).

o-Methylphenoxyessigsäure vom gleichen Schmelzpunkt keine Depression. Ausbeute 3,5 g.

Ein weiterer Anteil war schmierig; man nahm von seiner Untersuchung Abstand, da er sich durch Umlösen nicht reinigen ließ und seine Menge nicht ausreichte.

Fraktion 75°—76°.

Durch Benzoylierung von 20 g dieser Fraktion nach Schotten und Baumann erhielt man 28 g Benzoatgemisch. Ein Teil kristallisierte nach mehrtägigem Stehen aus und erwies sich nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt als Phenolbenzoat.

Den abgesogenen, flüssigen, blaßgelb gefärbten größeren Anteil unterwarf man der Minderdruckdestillation. Dabei wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

79°—81°/188°[1]) 10 mm	I gelb.
87°—160°/195°	II „
162°—166°/196°—200°	III farblos.
166°—168°/199°—201°	IV „
169°—172°/201°—203°	V „
172°—175°/205°—210°	VI „

Die Anteile I und II stellten eine zur Untersuchung nicht ausreichende Menge dar. Im Kältegemisch erstarrten sie nicht.

In allen Fraktionen III—VI trat nach längerem Stehen teilweise Kristallbildung auf. Die Körper stellten sich als Phenolbenzoat und Guajakolbenzoat heraus.

Der Rückstand war bräunlich und kristallisierte. Nach dem Umlösen gab er mit Guajakolbenzoat vom Schmelzpunkt 57° keine Depression.

Fraktion 80°—82°.

Benzoylguajakol und ein flüssig bleibendes Benzoatgemisch.

Auch die Fraktion 80°—82° enthielt wesentliche Teile Guajakol. Aus 10 g der Fraktion erhielt man zunächst

[1]) Bei der Angabe der Siedepunkte bedeuten die Zahlen hinter dem Schrägstrich die jeweilige Badtemperatur.

durch Benzoylierung 19,3 g flüssiges Benzoatgemisch, woraus sich 4,5 g Guajakolbenzoat ausschieden. Der flüssige Anteil ging unter 4 mm Druck in folgenden Fraktionen über:

142°/185°	I fast farblos
138°—140°/181°	II farblos
143°—148°/192°	III „

Die Einzelfraktionen blieben flüssig.

Fraktion III verseifte man mit alkoholischer Kalilauge. Nach Abscheidung von Kaliumbenzoat wurde der Alkohol verdampft. Nach Zugabe von Wasser leitete man Kohlensäure zur Ausfällung des Phenols ein, ätherte die Flüssigkeit aus und ließ die ätherische Lösung über ausgeglühtem Natriumsulfat unter zeitweiligem Umschütteln mehrere Stunden stehen. Nach dem Abfiltrieren und Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein phenolisch riechendes, flüssiges Produkt, das beim Erhitzen auf 110°—120° zu einer gallertartigen Masse erstarrte und beim Erkalten wieder flüssig wurde. Diesen Vorgang konnte man beliebig oft wiederholen.

Da die Minderdruckdestillation infolge der gleichen Erscheinung und des damit verbundenen Spritzens nicht gelang, destillierte man im Wasserdampfstrom. Beim Eindampfen der so vom phenolischen Anteil befreiten Destillationsmutterlaugen hinterblieb Kaliumbenzoat, das sich beim Erhitzen stets ausgeschieden hatte. Aus dem Destillat ätherte man das Phenol aus und unterwarf es der Minderdruckdestillation:

79°—80°	14 mm	I
80°—82°	14 „	II

Fraktion I lieferte mit Benzotrichlorid ein rotes Reaktionsprodukt mit violettem Umschlag auf Zusatz von Lauge. Die Vermutung, daß o-Kresol vorliege, ließ sich nicht beweisen, da die Veresterung mit Benzolsulfochlorid zu einem auch nach dem Animpfen flüssig bleibenden Ester führte. Guajakol kam nach der Benzeinreaktion auch nicht in Frage, da es einen grünen Umschlag mit Lauge gibt, wenn es mit Benzotrichlorid in Reaktion gebracht ist. Der Sulfosäureester führte

nach der Verseifung und Behandlung des erhaltenen Phenols mit Phenylisocyanat zu einem Phenylurethan, das unscharf bei 120°—122° unter Gasentwicklung ohne Dunklerwerden schmolz. Die nach den verschiedenen Umsetzungen erhaltene Menge reichte zur weiteren Untersuchung nicht aus.

Fraktion II behandelte man mit Phenylisocyanat und gewann ein Phenylurethan. Dieses zeigte nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol den Schmelzpunkt 135° und gab mit dem Phenylurethan des Guajakols keine Depression. Diese Fraktion bestand daher wesentlich aus Guajakol.

Um über das aus der Fraktion I erhaltene Phenylurethan auf andere Weise Aufschluß zu erhalten, behandelte man 5 g der gleichen Fraktion 80°—82° nach Schotten und Baumann mit p-Nitrobenzoylchlorid, da man annehmen durfte, auf diese Weise ein kristallisierendes Produkt zu erhalten.

p-Nitrobenzoat des Guajakols und ein flüssig bleibendes p-Nitrobenzoat der Fraktion 80°—82°.

5 g der Fraktion 80°—82° behandelte man nach Schotten und Baumann mit p-Nitrobenzoylchlorid. Es entstand sehr schnell eine in Aether nicht leicht lösliche Ausscheidung, die man abfiltrierte und nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt (102°—104°) als das Nitrobenzoat des Guajakols feststellte.

Nach dem Verjagen des Äthers erhielt man noch weitere Mengen davon. Außerdem blieb ein Teil des Reaktionsprodukts flüssig.

Diesen Teil verseifte man und trieb das Penol im Wasserdampfstrom über, sättigte das Destillat mit Natriumchlorid, schüttelte mit Äther aus und trocknete ihn über wasserfreiem Natriumsulfat. Nach dessen Entfernung hinterblieb ein stark phenolisch riechendes Oel. Der Siedepunkt lag unter gewöhnlichem Druck bei 203°. Zuletzt stieg die Temperatur auf 218°. Die Verbrennung des zuerst übergehenden Anteils ergab folgende Werte:

0,1507 g Sbst.: 0,4049 g CO_2, 0,1011 g H_2O.

C_5H_6O (82,05). Ber. C 73,1, H 7,4. Gef. C 73,3, H 7,5.

Da der Körper phenolische Eigenschaften hatte und stark nach Phenol roch, nahm man zunächst die doppelte Molekelgröße für wahrscheinlich an. Zur Darstellung von ausreichendem Untersuchungsgut behandelte man 41 g der Fraktion 82°—84° ebenfalls mit p-Nitrobenzoylchlorid nach Schotten und Baumann. Die Ausbeute an p-Nitrobenzoat des Guajakols betrug 11 g.

Die ätherische Lösung des flüssigen Nitrobenzoats befreite man durch Destillation vom Äther. Die Ausbeute an flüssigem Anteil betrug 52,5 g.

Der Körper war gelb gefärbt und blieb auch in einer Kältemischung flüssig.

Verseifung des flüssigen p-Nitrobenzoats der Fraktion 82°—84°.

30 g des Oels verseifte man mit alkoholischer Kalilauge. Die Flüssigkeit färbte sich dabei sehr dunkel. Den Alkohol destillierte man auf dem Wasserbade ab und gab zeitweise Wasser hinzu, um das Spritzen zu vermeiden.

In die vom Alkohol größtenteils befreite wäßrige Lösung leitete man Kohlensäure bis zur Sättigung ein und destillierte das Phenol im Wasserdampfstrom über.

Das übergehende Phenol war in Wasser ziemlich löslich. Das wäßrige Destillat sättigte man daher mit Kochsalz und ätherte es dann aus. Die Lösung blieb 24 Stunden über getrocknetem Natriumsulfat unter zeitweiligem Umschütteln stehen, worauf man den Äther abdestillierte. Am Ende der Destillation ging noch immer Wasser mit über, das auch Phenoltröpfchen mitnahm. In der Hitze schied sich Wasser aus, löste sich aber beim Erkalten wieder auf. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der früher geschilderten Ausscheidung von Kaliumbenzoat beim Erhitzen des Phenols, das man durch Verseifung des flüssigen Benzoats aus der gleichen Fraktion und durch nachfolgende Ätherausschüttelung erhalten hatte.

Mit Eisenchlorid gab das Phenol in wäßriger Lösung im ersten Augenblick eine schnell verschwindende und in Indischrot übergehende blaue Färbung. Benzotrichlorid lieferte einen himbeerroten Farbstoff, der mit Lauge einen lichtgrünen Umschlag zeigte. Ausbeute an isoliertem Phenol 15,35 g. Die Destillation unter Minderdruck ergab folgende Fraktionen:

82°—82,5°/105°—110°	9 mm	I
82,5°—83,2°/102°—105,5°	9 „	II
83,2°—84,5°/105°—108°	9 „	III
84°—85,2°/107°	9 „	IV

Von der Fraktion III ging der Hauptteil bei 84° über. Verbrennung der Fraktion III:

0,1788 g Sbst.: 0,4781 g CO_2, 0,188 g H_2O.
C_5H_6O (82,05). Ber. C 73,1, H 7,4.
Gef. C 72,9, H 7,4.

Die Analyse stimmte mit der früher ausgeführten überein. Da das zuerst gefundene Phenol aus der vorhergehenden Fraktion isoliert und unter gewöhnlichem Druck destilliert war, konnte man annehmen, daß ein einheitlich vorliegender Körper diese Werte lieferte. Von der Fraktion III führte man daher erneut 2 g in das p-Nitrobenzoat über. Es entstand nun ein hellgelbes klares Öl, während bei der ersten Behandlung die gelbe Farbe einen Stich ins Braune zeigte. In kaum nennenswerter Menge entstand dabei auch noch eine Ausscheidung von Guajakol-p-nitrobenzoat.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende auf C_5H_6O stimmende Werte:

3,867 mg Sbst.: 0,213 ccm N (17°, 743 mm).
$C_{12}H_9O_4N$ (231,1). Ber. N 6,06. Gef. N 6,3.

Lag hier ein echtes Phenol vor, und mußte man dafür die doppelte Molekelgröße annehmen, so hatte es nach dem Stickstoffbefund zwei freie Hydroxylgruppen. Außerdem mußte man dann nach der Kohlenwasserstoffbestimmung annehmen, daß eine ungesättigte Seitenkette vorliege. Eine gewisse Bestätigung konnte man für diese Vermutung in dem Verhalten des p-Nitrobenzoats gegen alkalische Permanganatlösung erblicken, die augenblicklich entfärbt wurde.

Auch die erst nach längerem Stehen scheinbar durch die Einwirkung grellen Sonnenlichts einsetzende Kristallisation des bisher kristallisationsträgen Produkts konnte zur Annahme einer Doppelbindung verführen, da bekanntlich Doppelbindungen enthaltende Körper durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht Umlagerungen erleiden können. Einer solchen durfte man vielleicht im vorliegenden Falle die Kristallisation als Ursache zuschreiben.

Der Schmelzpunkt des kristallisierten Produkts war unscharf und stieg durch mehrmaliges Umlösen auf 76°, war aber auch noch unscharf. Eine zweite Stickstoffbestimmung ergab mit der ersten wieder übereinstimmende Werte:

1,870 mg Sbst.: 0,092 ccm N (12°, 745 mm).
$C_{12}H_9O_4N$ (231,1). Ber. N 6,06. Gef. N 6,4.

Eine dritte Bestimmung lieferte die gleichen Werte.

2,797 mg Sbst.: 0,144 ccm N (13°, 745 mm).
Ber. N 6,06. Gef. N 6,0.

Molekulargewichtsbestimmung des p-Nitrobenzoats, kryoskopisch nach Beckmann, Benzol als Lösungsmittel.

0,1739 g Sbst. in 8,79 g Benzol: Δ 0,45; 0,44; 0,45.
Im Mittel 0,45.

$C_{12}H_9O_4N$ 231,1; Ber. Molg. 231. Gef. Molg. 227.

Demnach konnte der Grundkörper ein Cyklopentadienol sein. Man bestimmte daher das Molekulargewicht der Fraktion III, aus der das p-Nitrobenzoat gewonnen war. Verfahren wie für das p-Nitrobenzoat, Eisessig als Lösungsmittel.

Schmelzpunkt des Eisessigs 15,6°, 10,58 g Lösungsmittel.

1) 0,0498 g Sbst.: Δ 0,23°; 0,22°.
2) 0,0878 g Sbst.: Δ 0,34°; 0,34°.

C_5H_6O. Ber. Molg. 82. Gef. Molg. 80, 83,5, 95, 95.

Aus diesen Befunden durfte man für den in Frage stehenden Körper die Formel C_5H_6O annehmen.

Fraktion III und p-Nitrophenylhydrazin.

Es war notwendig, über den Charakter des Sauerstoffatoms Klarheit zu gewinnen. Die Veresterung des Körpers erwies ihn als Hydroxylverbindung. Er konnte aber vielleicht auch infolge von Tautomerie als Keton reagieren. 0,5 g der Fraktion III löste man in Methanol, gab in konzentriert wäßriger Lösung 1,16 g p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat hinzu und ließ das klare Flüssigkeitsgemisch längere Zeit stehen. Es trat keine Abscheidung ein. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein auch nach Zusatz von starker Salzsäure schmierig bleibendes Gemisch, aus dem Aether den angewandten Hydroxylkörper, dunkelrotbraun gefärbt, herauslöste. Eine Einwirkung hatte demnach nicht stattgefunden. Der Versuch wurde wiederholt und verlief abermals negativ.

Phenylurethan der Fraktion III.

Von der Fraktion III behandelte man 0,5 g in absolutem Benzol mit 0,331 ccm Phenylisocyanat, berechnet für ein Phenol von der Formel $C_{10}H_{12}O_2$, auf dem siedenden Wasserbad unter Rückflußkühlung. Da keine erkennbare Abscheidung eintrat, gab man als Katalysator eine Spur Natrium hinzu. Es trat Wasserstoffentwicklung, aber keine Abscheidung ein. Erst Abkühlung in Eiskochsalz bewirkte Erstarrung der Flüssigkeit, aus der nach dem Schmelzen des Benzols ein fester Anteil ausgeschieden blieb. Der Schmelzpunkt lag zunächst bei 122°—127°.

4,705 mg Sbst.: 0,278 ccm N (21°, 749 mm).

Gef. N 6,8.

Wie bei dem p-Nitrobenzoat mußte man entweder die oben angegebene Formel $C_{10}H_{12}O_2$ mit zwei freien Hydroxylgruppen annehmen oder einen Körper mit fünf Kohlenstoffatomen in Rechnung stellen. Die Molekulargewichtsbestimmung des p-Nitrobenzoats zwang zur Annahme eines solchen Fünfkohlenstoffkörpers. Darauf stimmten die Stickstoffanalysen des Phenylurethans.

3,290 mg Sbst.: 0,208 ccm N (22°, 740 mm).
3,410 mg Sbst.: 0,219 ccm N (20°, 738 mm).
$C_{12}H_{11}O_2N$ (201,1). Ber. N 6,97. Gef. N 7,1; 7,26.

Die Stickstoffbefunde wiesen eindeutig auf einen Grundkörper C_5H_6O hin.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung gab folgende Werte:
0,1124 g Sbst.: 0,2996 g CO_2; 0,0619 g H_2O.
$C_{12}H_{11}O_2N$ (201,1). Ber. C 71,62, H 5,5.
Gef. C 72,7, H 6,2.

Aus diesen Werten, die von der Theorie erheblich abweichen, und den Stickstoffwerten errechnet sich jedoch noch immer die Formel $C_{12}H_{11}O_2N$, die dem Grundkörper C_5H_6O entspräche, so daß man das Phenylurethan als verunreinigt oder als ein Gemisch ansehen mußte; der unscharfe Schmelzpunkt deutete ebenfalls darauf hin.

p-Nitrobenzoat des Guajakols aus dem unscharf schmelzenden p-Nitrobenzoat der Frakt. III.

Da die Analysenergebnisse der Reaktionsprodukte der Fraktion III, sowie insbesondere der unscharfe Schmelzpunkt ihres p-Nitrobenzoats wenig wahrscheinlich machten, daß ein einheitlicher Ausgangskörper vorlag, löste man das p-Nitrobenzoat so lange zunächst aus Ligroin und dann aus Äthanol um, bis sich ein höher und scharf schmelzender Anteil in reichlicher Menge ergab. Man erhielt so schließlich einen Körper vom Schmelzpunkt 102° – 103°, der mit Guajakol-p-nitrobenzoat keine Depression zeigte. Ein anderer Anteil schmolz sehr niedrig, aber unscharf bei 42°—46°. Er bildete dünne weiche Kristallblättchen; für die Analyse trennte man nach Möglichkeit die hellen Kristalle von den dunkleren.

3,860 mg Sbst.: 0,138 ccm N (23°, 742 mm).
8,280 mg Sbst.: 0,402 ccm N (23°, 741 mm).
Ber. für p-Nitrobenzoat des Kresols $C_{14}H_{11}NO_4$: N 5,45.
Gef. N 5,3; 5,5.

4,956 mg Sbst.: 11,775 mg CO_2, 1,88 mg H_2O.

$C_{14}H_{11}NO_4$ (257,1). Ber. C 65,35, H 4,31.
Gef. C 64,8, H 4,2.

Der Kohlenstoffwert weicht von dem für das Kresol-p-Nitrobenzoat geforderten etwas ab; die Substanz war daher nicht ganz rein, was auch aus dem Schmelzpunkt hervorgeht. Bei der geringen Menge nach so häufigem Umlösen zur Verfügung stehender Substanz mußte man auf eine weitere Reinigung verzichten. Nach nochmaligem Auflösen in Aethanol schied sie sich in Form gelber Tröpfchen aus. Man kann daher nicht angeben, welches Kresol zugrunde liegen mag, wenn der Körper wirklich das p-Nitrobenzoat eines Kresols darstellen sollte. Mit o-Kresol-p-nitrobenzoat vom Schmelzpunkt 92°—93° zeigte der Körper Schmelzpunkterhöhung. Das Gemisch war bis 60° geschmolzen.

Die von mir hergestellten p-Nitrobenzoate der Kresole und anderer Phenole zeigten folgende Schmelzpunkte:

o-Kresol: 92°—93°. m-Kresol: 83°. p-Kresol: 98°—98,5°. Kreosol: 86°. Phenol: 126°—127°. Xylenol 1, 3, 4: 102°, unscharf.

Bei der Darstellung dieser Körper legte man weniger Wert auf ihre völlige Reinheit als auf die Feststellung ihrer ungefähren Schmelzpunkte als Richtungswerte.

Methylierung der Fraktion IV.

In natronalkalischer Lösung behandelte man mit Dimethylsulfat 2 g der Fraktion IV, die aus dem p-Nitrobenzoat durch Verseifung und Minderdruckdestillation gewonnen war und als nahezu gleichwertig der Fraktion III angesehen werden durfte. Von dem gewonnenen Reaktionsprodukt analysierte man die durch Destillation erhaltene Fraktion I, die bei 168°—175° unter 750 mm Druck in der Hauptsache übergegangen war.

0,1723 g Sbst.: 0,4618 g CO_2, 0,1196 g H_2O.
0,1758 g Sbst.: 0,4696 g CO_2, 0,1219 g H_2O.
C_5H_6O (82,05). Ber. C 73,1, H 7,4.
Gef. C 73,1, H 7,8.
C 72,8, H 7,7.

Nach den Analysen hätte man erwarten können, daß keine Methylierung stattgefunden hatte. Im Gegensatz zur Löslichkeit des Ausgangsprodukts in Lauge war das Reaktionsprodukt auch in starker Lauge völlig unlöslich. Durch die Methylierung hat sich daher das Verhältnis des Kohlenwasserstoffs zum Sauerstoff unmerklich verschoben.

Analyse der Fraktion I.

Die durch Verseifung aus dem flüssigen p-Nitrobenzoat erhaltene Fraktion I entsprach in ihren Ergebnissen einem Körper der Zusammensetzung C_5H_6O.

0,1154 g Sbst.: 0,3084 g CO_2, — g H_2O.
0,1119 g Sbst.: 0,2990 g CO_2, 0,0757 g H_2O.
C_5H_6O (82,05). Ber. C 73,1, H 7,4.
Gef. C 72,9, H — —
Gef. C 72,8, H 7,6.

Nitrierung der Fraktion II.

Da die Fraktion I und III gleiche Zusammensetzung hatten, mußte auch die Fraktion II das gleiche Gemisch darstellen. Man nitrierte 1 g davon, indem man das Phenolgemisch in vier Teilen Eisessig löste und eiskalt in eine Mischung von 1 ccm rauchender Salpetersäure und 4 ccm Eisessig langsam eintropfen ließ. Es gelang auf diese Weise Dinitroguajakol zu gewinnen. Nebenher entstand ein rotbraunes flüssiges Produkt, das man nicht aufarbeitete, da es nicht ausreichte.

Nach diesem Befund konnte man am Vorliegen eines Gemisches in den Fraktionen nicht mehr zweifeln. Offenbar liegt hier ein sog. azeotropes Gemisch vor, das bei gleichbleibender Temperatur unter bestimmtem Druck in einem gleichbleibenden Verhältnis übergeht.

6-Nitrokreosolacetat.

Fraktion 82°—85°.

5 g dieser Fraktion acetylierte man mit Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen Schwefelsäure, beseitigte die Schwefelsäure durch Ausschütteln mit sehr verdünnter Sodalösung,

das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Erwärmen auf dem Wasserbad und abermaliges Ausschütteln mit verdünnter Sodalösung und wusch mit Wasser bis zur neutralen Reaktion.

Man trug 3 g davon zur Nitrierung, in Eisessig gelöst in eine gleichfalls mit Eisessig verdünnte Salpetersäure der Dichte 1,52 (2 ccm) ein. Man kühlte dabei auf 0° und ließ dann eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Beim Aufgießen der Lösung auf Eis schied sich ein nach einiger Zeit größtenteils kristallin werdendes Produkt ab, das, abgesaugt und aus Alkohol umgelöst, den Schmelzpunkt 135° zeigte. Mit 6-Nitrokreosolacetat zeigte das Produkt keine Depression.

Den flüssigen Anteil löste man in Äther und schüttelte mit Natriumbicarbonatlösung, die eine rotgelbe Farbe annahm. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb in sehr geringer Menge ein dunkelrotbraunes Öl zurück, dessen Aufarbeitung nicht lohnte. Durch Ansäuern und Ätherausschüttelung der wäßrigen Lösung erhielt man das bei 120° schmelzende Dinitroguajakol.

5,6-Dinitrohomoveratrol.

Zu Beginn dieser Arbeit benzoylierte man zur Gewinnung eines Ueberblicks über die in dem Kreosotvorlauf zu erwartenden Phenole 5 g der höchsten Fraktion, die bei 97° - 100° unter 9-10 mm überging, nach Schotten und Baumann mit Benzoylchlorid und erhielt ein klares, etwas gelb gefärbtes, dickflüssiges Reaktionsprodukt, das einen süßlichen, nicht unangenehmen Geruch aufwies. Bei der Destillation ging zunächst sehr wenig eines flüssigen Körpers über, den man nicht aufarbeiten konnte, da die Menge nicht ausreichte, jedoch konnte festgestellt werden, daß noch unverändertes Phenol zugegen war.

Man fing weiterhin einen Anteil auf, der in der Hauptsache bei 165°—172° unter 12 mm Druck überging. Er betrug 5,83 g und war wasserklar.

Der Rückstand nahm braune Farbe an und kristallisierte.

Nach mehrmaligem Umlösen aus Äthanol und Pentan lag der Schmelzpunkt bei 68°—69°. Der Schmelzpunkt des Vergleichsbenzoats, das man aus einem im Institut vorhandenen Kreosol darstellte, stieg trotz noch so häufigen Umlösens nicht über 59°. Der Mischschmelzpunkt lag bei 64°—65°.

Von dem hauptsächlich bei 165°—172° übergegangenen flüssigen Produkt behandelte man 1 g ohne Anwendung eines Lösungsmittels mit rauchender Salpetersäure. Da man heftige Einwirkung beobachtete, goß man sofort auf Wasser, wobei sich ein schmieriges, in Wasser unlösliches Produkt abschied, das nach dem Abgießen des Wassers nach einiger Zeit von Kristallen durchsetzt war. Nach dem Umlösen aus Äthanol zeigten sie den Schmelzpunkt 118° und ergaben mit 5,6-Dinitrohomoveratrol vom Schmelzpunkt 120,5° keine Depression.

Als höchster Schmelzpunkt ist für das Kreosolbenzoat in der Literatur 75° angegeben. Es gelang die Darstellung dieses reinen Körpers aus synthetischem Kreosol, das man aus Vanillin durch Reduktion nach Clemmensen gewonnen hatte. Mit diesem zeigte das aus dem vorliegenden Benzoatgemisch gewonnene Kreosolbenzoat den Mischschmelzpunkt 73°.

Bei der nochmaligen Benzoylierung von 20 g der Fraktion 97°—100° und Destillation der entstandenen Benzoate erhielt man folgende Fraktionen:

67°—167°/225°—236°	9—9,5 mm	I
176°—182°/230°—241°		II
182°—184°		III
184°—187°/230°—232°		IV
187° —189°/233°—234°		V

Kristallisation trat in den einzelnen Fraktionen nur sehr langsam ein und blieb gering. Der Rückstand war sehr zähflüssig und kristallisierte vollständig. Er bildete das Kreosolbenzoat.

Auffällige Eigenschaften hatte die Fraktion I. Sie war gelb gefärbt und roch eigenartig. Es mußte darin der Körper

vorliegen, der schon bei der ersten Benzoylierung der gleichen Fraktion dem Benzoatgemisch den eigenartig süßlichen Geruch verliehen hatte. In konzentrierter Form erinnerte der Geruch an Mesityloxyd. Nach dem Siedepunkt konnte dieser Körper jedoch nicht vorliegen.

Da man in der Nachbarfraktion auch einen gewissen Anteil davon vermuten konnte, benzoylierte man 48 g der Fraktion 94°—97° und unterwarf das Benzoatgemisch der Minderdruckdestillation. Man fing die folgenden Fraktionen auf und verarbeitete die erste auf das Keton.

83°—104°/182°—212°	13 mm	I
104°—179°/225°		II
179°—189°/256°		III
189°—197°/253°	12 mm	IV
197°—201°/255°		V.

Die Fraktion roch nach dem gesuchten Körper, enthielt aber noch freies Phenol, von dem sie durch Behandlung der ätherischen Lösung mit Natronlauge befreit wurde. Man erhielt so etwa 0,1 g eines öligen Körpers, den man mit Semicarbazidchlorhydrat in üblicher Weise in Reaktion brachte. Es entstand nach einigen Tagen Stehens eine Ausscheidung, die nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Wasser sowie nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol bei 230° unter Zersetzung und teilweiser Verkohlung schmolz. Der Körper erwies sich als Semicarbazon von der Zusammensetzung $C_8H_{13}N_3O$.

2,453 mg Sbst.: 0,539 ccm N (24°, 750 mm).
2,829 mg Sbst.: 0,672 ccm N (21°, 756 mm).
4,729 mg Sbst.: 9,985 mg CO_2, 3,24 mg H_2O.
$C_8H_{13}N_3O$ (167,1). Ber. C 57,45, H 7,84, N 25,15.
Gef. C 57,6, H 7,7, N 25,8; 25,6.

Welcher Körper dem Semicarbazon zugrunde liegt, vermag man nach den bisherigen Befunden nicht mit voller Sicherheit anzugeben. Nach der Formel und durch den im folgenden beschriebenen und mit hoher Wahrscheinlichkeit gelungenen Versuch, die Doppelbindung nachzuweisen, wird

man die Vermutung aussprechen dürfen, daß dem Semicarbazon das von Béhal[1][2]) im Holzgeistöl aufgefundene Methylcyklohexenon zugrunde liegt. In der von Béhal aufgestellten Formel dürfte die Stellung der Methylgruppe gerade auf Grund des von ihm erhaltenen Oxydationsprodukts noch unsicher sein[3]).

Versuch, die Doppelbindung nachzuweisen.

Um die in dem Keton nach der Formel anzunehmende Doppelbindung nachzuweisen, schüttelte man eine gewisse Menge des Semicarbazons mit Wasser an, fügte einen Tropfen Natriumcarbonatlösung und nach dem Durchmischen 0,1 ccm etwa n/50 Permanganatlösung hinzu. Es trat sehr schnell Entfärbung ein.

Zum Vergleich stellte man das Semicarbazon des 2-Methylcyklohexanons her und verfuhr in gleicher Weise. Dabei war die Entfärbung erst nach längerer Zeit zu beobachten, obwohl man mehr Substanz zur Anwendung brachte.

Man wird aus dem Versuch mit hoher Wahrscheinlichkeit annehmen dürfen, daß eine Doppelbindung vorhanden ist, und daß das Keton dem von Béhal im Holzteer gefundenen Methylcyklohexenon zum mindesten sehr nahe steht.

Mit der geringen mir zur Verfügung stehenden Menge Substanz konnte ich zunächst keine weiteren Versuche durchführen; Aufschluß über die Identität mit dem Methylcyklohexenon von Béhal könnte die Synthese dieses Körpers und der Vergleich mit dem daraus herzustellenden Semicarbazon bringen.

Nitrierung der Fraktion II.

Da man in der Fraktion II auch das Homoveratrol vermutete, das man früher schon einmal als sein Reaktionsprodukt gewonnen hatte, nitrierte man 3 g dieser Fraktion,

[1]) G. Bugge, Industrie der Holzdestillationsprodukte.
[2]) C. 1898 I, 209, 441.
[3]) H. Pringsheim, Z. ang. Ch. 40, 1390 (1927).

indem man sie tropfenweise in 12 ccm eines Gemisches gleicher Raumteile konzentrierter und rauchender Salpetersäure einlaufen ließ, wobei man mit Eis kühlte. Das Gemisch färbte sich sehr dunkel und schied beim Aufgießen auf Eis einen schmierigen Anteil aus, der von farblosen Kristallen durchsetzt war. Man saugte die wäßrige Flüssigkeit ab, nachdem man zur Entfernung saurer Verseifungsprodukte Natronlauge zugesetzt hatte; auf dem Filterblättchen erhielt man ein noch schmieriges Produkt, das Benzoat enthielt. Man erhitzte es längere Zeit mit wäßriger Lauge, wobei die farblosen Kristalle nicht angegriffen wurden. Nach dem Ausäthern und verdunsten des Lösungsmittels erhielt man farblose, kleine Kristalle, die nach zweimaligem Umlösen aus Methanol, indem sie sich ebenso wie in Äthanol auch beim Erhitzen ziemlich schwer lösten, bei 124° schmolzen. Die Kristalle waren farblos, sehr stark lichtbrechend und wohlausgebildet.

Dieser Körper erwies sich als stickstoffhaltig. Die Analysenergebnisse lassen auf das Benzoat eines Nitroäthylguajakols oder eines Isomeren davon schließen.

3,365 mg Sbst.: 0,146 ccm N (22°, 747 mm).

5,288 mg Sbst.: 12,375 mg CO_2; 2,39 mg H_2O.

$C_{16}H_{15}NO_5$ (301,1). Ber. C 63,77; H 5,02; N 4,65.

Gef. C 63,8; H 5,0; N 4,6.

Der Nachweis der Benzoesäure gelang durch Verseifen einer geringen Menge des Körpers mit alkoholischer Kalilauge. Dabei färbte sich die Lösung rotgelb, ein Hinweis darauf, daß ein Nitroprodukt vorliege. Man verdunstete den Alkohol, versetzte den Rückstand mit einem Tropfen starker Salzsäure, verdunstete diesen vorsichtig und gewann dann auf dem siedenden Wasserbad am Boden eines mit Wasser gekühlten Uhrglases ein Sublimat, das sich unter dem Mikroskop als Benzoesäure erwies. Mit einem Tropfen Wasser versetzt, zeigte sie saure Reaktion.

Das Nitrophenol muß daher die Formel $C_9H_{11}O_2NO_2$ haben. Von den beiden darin noch nicht näher gekenn-

zeichneten Sauerstoffatomen muß das eine, wahrscheinlich als Methoxylgruppe, veräthert vorliegen, da das Benzoat mit wäßriger Kalilauge in der Wärme nicht reagierte. Läge eine freie alkoholische Hydroxylgruppe vor, so hätte sie eine leichtere Löslichkeit des Benzoats in Alkohol bedingt.

Man wird vermuten dürfen, daß ein Homologes des Kreosols vorliegt. Ob es sich um ein Äthylguajakol oder um ein Homokreosol handelt, wird die weitere Untersuchung ergeben. Ein „Homokreosol" fanden Béhal und Choay[1]) und betrachteten es als Äthylguajakol.

[1]) Bull. [3] 11, 467 (1894).

Die vorstehende Arbeit begann ich im Wintersemester 1925/26 am Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg auf Veranlassung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. J. Gadamer †. Ich bin ihm für seine wertvollen Anregungen und wohlwollenden Förderungen zu großem Dank verpflichtet. Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Karl v. Auwers möchte ich an dieser Stelle meinen ganz besonderen Dank für die wohlwollende Beratung und Unterstützung, die er mir nach dem Tode von Geheimrat Gadamer bei Beendigung dieser Arbeit zuteil werden ließ, aussprechen.

Lebenslauf.

Ich, *Karl Heinrich Gerhard Westerburg*, wurde am 4. 2. 1896 als Sohn des Pfarrers a. D. *Theodor Westerburg* und dessen Ehefrau *Luise*, geb. Launhardt, in Oberursel i. Taunus geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin evangelischen Bekenntnisses. In Oberursel besuchte ich die Volksschule von 1902 bis 1906, anschließend daran die Gymnasialabteilung der dortigen Realschule. Im Herbst 1910 trat ich nach dem Umzug meiner Eltern nach Marburg in das Gymnasium Philippinum über, wo ich im Jahre 1916 die Notreifeprüfung bestand und in das Heer eintrat, um Offizier zu werden.

Mein Vater starb 1913, meine Mutter 1915.

Im Jahre 1920 erhielt ich infolge Heeresverminderung meinen Abschied aus der Reichswehr und trat in den Apothekerberuf über. Nach Erledigung meiner Praktikanten- und Assistentenzeit studierte ich seit dem Wintersemester 1922/23 in Marburg pharmazeutische Chemie. Anfangs des Wintersemesters 1924/25 bestand ich die pharmazeutische Staatsprüfung mit „sehr gut". Anschließend studierte ich Chemie, bestand die zweite chemische Verbandsprüfung im Wintersemester 1925/26 und war seit dem Wintersemester 1925/26 mit der vorliegenden Arbeit und nahrungsmittelchemischen Untersuchungen beschäftigt.

Am 1. Oktober 1926 wurde ich Hilfsassistent und am 1. Oktober 1927 planmäßiger Assistent am Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität.

Das Rigorosum bestand ich am 28. November 1928. Seitdem halte ich mich in Marburg auf, wo ich Assistent am Pharm.-chem. Institut bin.

Meine akademischen Lehrer waren:

Bonhoff, v. Bruchhausen, Busch, Claussen, Dieterle, Gadamer †, Gürber, Nordhausen, Reissert, Schaefer, Thiel, Weigel.

Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.